PAT-NO:

JP404013128A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04013128 A

TITLE:

CHROMIC FILM

PUBN-DATE:

January 17, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KOMORI, TETSUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

COUNTRY

DAINIPPON PRINTING CO LTD

N/A

APPL-NO:

JP02117105

APPL-DATE:

May 7, 1990

INT-CL (IPC): G03C001/00, B32B007/02, B32B007/02, B32B007/02, B41M005/26

ABSTRACT:

PURPOSE: To enhance photochromogenizing velocity at the time of being wet and to prevent clouding of a thermochromic material part at the time of low temperature by forming a photochromic layer and a thermochromic layer on one side of a support film.

CONSTITUTION: A clouding preventing layer 5 is formed on the side of the support film 2 reverse to the photochromic layer 3 and the thermochromic layer 4 formed on the same side. The layer 3 is formed by mixing silver halide and copper halide or silver or copper metal, dissolving the mixture, and cooling it, and vapor depositing the obtained eutectic mixture. The layer 4 is formed by mixing a binder with a compound to be allowed by temperature change to develop color and to be restored to an initial state temperature change, such as fluorene and phenylmethane type reversible thermochromic compounds, and coating with the mixture or spraying it, and the layer 5 is formed by crosslinking a hydrophilic monomer with a polymer, thus permitting the photochromogenizing velocity at the time of being wet to be enhanced and the

thermochromic layer to be prevented from clouding at the time of low temperature.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

10公開特許公報(A) 平4-13128

®Int. Cl. 5	識別記号	庁内整理番号	@公開	平成4年(1992)1月17日
G 03 C 1/00 B 32 B 7/02	5 3 1	8910-2H 6639-4F		
3 32 3 1,32	1 0 3 1 0 5	6639—4F 6639—4F		
B 41 M 5/26		8305-2H B	41 M 5/26	S
		在木	多少 牛鶏少 智	音中面の数 9 (今ヶ百)

クロミツクフイルム 60発明の名称

> ②特 頭 平2-117105

22出 顧 平2(1990)5月7日

東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大日本印刷株式 . @発 明 者 小森

会社内

東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大日本印刷株式会社 の出 顔 人

弁理士 米 澤 明 外7名 70代理人

- 1. 発明の名称 クロミックフィルム
- 2. 特許請求の範囲
- (1) 支持フィルムの一方の面にフォトクロミッ ク層とサーモクロミック圏を行し他方には防曇層 を有することを特徴とするクロミックフィルム (2) 防盤層は、ポリマーに親水性モノマーを電 子線により架橋したものであることを特徴とする 特許請求の範囲第1項記載のクロミックフィルム。 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、フォトクロミック性とサーモクロミ ック性を有するとともに防量性を有するクロミッ クフィルムに関するものである。

[従来の技術]

フォトクロミック性とともに防 性を付与した フィルムは草の窓ガラス、 建築物の窓ガラスある いは眼鏡用レンズ等に接着して使用するフィルム として既に知られている。 フォトクロミック性を

付与するためには、 熱可塑性樹脂中にハロゲン化 銀を含む無機のフォトクロミック物質を混入した り、フォトクロミックガラス粉末の中間層を設け て積層したり、 あるいはスピロピラン等の有機フ オトクロミック物質を分散した合成樹脂が用いら れていた

一方、サーモクロミック物質を用いた示説商品 には、福度変化による変色が明瞭で、しかも変色 温度幅が狭いものが使用されており、 チョコレー ト、乳製品 果物 野菜 魚、肉やハム、ソーセ ージ類のチルド商品あるいはコールド商品の適温 保存温度表示や保存状態のチェック等の分野に利 用されている。

ところがフォトクロミック性とともにサーモク ロミック性を併せ持つ防暴性のフィルムは知られ

[発明が解決しょうとする課題]

従来のフォトクロミック物質を用いたフィルム は湿潤時に光発色速度が遅く、またサーモクロミ ック物質を使用した示温物質は低温質域では最る

という問題点を有していた

.

[課題を解決するための手段]

提問時においても光発色の速度が速くまた低低時にも示賞物質部が最らないフィルムについせる。 意研究の結果、フォトクロミック層およびローシク層を形成した支持フィルムのクロミック層を形成した支持ですることに最大ののは、 が外性があり起間な低温環境においても防量性を 対外したフォトクロミック性およびサーモクロミック性のフィルムが得られることを発見し、本発明を想到した。

支持体上に形成するフォトクロミック層は、塩化銀、臭化銀、沃化銀等のハロゲン化銀、鋼のハロゲン化銀、鋼のカるいは鋼の単体を混合物を変空蒸着法によって7イルムに蒸着して形成した薄限 スピロピラン系化合物 フルギド系化合物 ジヒドロピレン系化合物 インジゴ系化合物 ビピリジン系化合物 アゾベンゼン

モノーアクリレート又はメタクリレート、 エチレ ングリコールジーアクリレート又はメタクリレー ト、無水マレイン酸、無水イタコン酸、メチルビ ニルケトン、メチルビニルエテール、ブタジエン、 エチレン、プロピレン、ジメチルアミノエチルメ タクリレート、 ビニルビリジン、 ビニルビロリド t-ブチルアミノエチルメタクリレート、 多 価アルコールのモノアリルエテール等の単量体類 の単独取合体またはそれらの任意の共政合体類 ポリビニルアルコール ポリビニルブチラール ポリピニルホルマール、フェノール系樹脂、ポリ エステル系樹脂 ポリアミド系樹脂 エポキシ系 樹脂 アミノーブラスト系樹脂 ポリウレタン系 樹脂 天然または合成ゴム誘導体 硝化線 メチ ルセルロース エチルセルロース カルボキシメ チルセルロース等のセルロース誘導体 その他天 然ないしそれらの加工樹脂等から遠ばれる。

また、 稼敗の形成力法はフォトクロミック物質と結合剤との混合物を、 はけ強り、 へら強り、 吹き付け強り、 没債強り、 派し強りあるいはグラビ

サリチリデンアニリン系化合物 キサンテン系化合物 オキサジン系化合物 ジアリールエテン系 化合物を結合剤と混合したものの薄膜によって形成する。

結合剤としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン 等のハロゲン化ビニル単量体 スチレン並びにそ の鉄道体 酢酸ビニル等のビニルエステル単鉛体 アリルアルコールおよびアリルエステル類、アク リル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸 マレイン酸又はフマル酸等の不飽和カルボン酸類 上記の不飽和カルポン酸類のエステル誘導体 同 ニトリル誘導体または同般アミド誘導体 上記の 不飽和カルポン酸類の酸アミド誘導体 N-メチ ロール誘導体又は同N-アルキルメチロールエー テル誘導体 グリシジルアクリレート、グリシジ ルメタクリレート、 アリルグリシジルエーテル、 ピニルイソシアネット、 アリルイソシアネート、 2-ヒドロキシエチルーアクリレートまたはメタ クリレート、 2 - ヒドロキシプロピルーアクリレ ートまたはメタクリレート、 エチレングリコール

アリバース法 三本リバース法 グラビアダイレクト法等のロールコート法 リバースロールコート法 スムート法 キスコート法 プレートコート法 スムーズコート法 パーコート法 エアナイフコート法 スピンナーコート法等の通常の方法で盤布する。

サーモクロミック 質の薄膜の形成方法は、上

記したフォトクロミック物質の薄膜の形成方法と 同様に各種の合成樹脂等からなる結合剤と混合し て塗布あるいは吹き付けて支持体上に形成する。

,...

一方、 支持体のクロミック物質の 落膜を形成した面とは反対側には防量性の溶膜からなる防量層を形成する。

防暴脳はポリマーに親水性のモノマーを架橋させることによって形成することができるが、 架橋は電子線等の照射によって生成したラジカルによ

好にするために無官能ポリマーに親水性基をあらかじめ与入してもよい。 これには後述の親水性基を有するモノマー (親水性モノマー) との共取合体とする。 親水性モノマーの無官能ポリマーに対する割合は50モル%以下であり、 これを超えると得られる膜の耐水性が低下する。

さらに、部分ケン化ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等のポリビニルアルコールの誘導体や、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートブロピオネート、ヒドロキシブロピルセルロース誘導体も使用することができる。

一方、官能性ポリマーは電離性放射線により架橋反応を起す官能基を有するポリマーであり、官能基の例としてはアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、エポキシ基等であり、官能基はポリマーの分子量300~1000に1個の割合が望ましく、分子量10000当り1個未満の割合の場合には官能基による架橋効果はほとんどな

って行う.

以下に、 防暴層の形成方法に関して説明する。 架橋には親水性モノマーを単独で使用する場合の外に、 (イ) 親水性モノマーと界面活性剤を併用、 (ロ) 親水性モノマー、 架橋性モノマー、 界面活性剤を併用、 (ハ) 親水性モノマー、 架橋性モノマー、 界面活性剤を併用、 (ヘ) 親水性モノマーと界面活性剤を併用、 (ヘ) 親水性モノマーと親水性の架橋性モノマーを解析性モノマー、 親水性モノマー、 親水性・シャルの組合せでもよい。

ポリマーとしては無官能性ポリマーおよび官能 性ポリマーのいずれも利用することができる。、

無官能ポリマーとしては、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、、ポリピニルピロリドン等を使用することができる。

また、契備する親水性モノマーとの相溶性を良

なお上記ポリマーはオリゴマー状でもよいが、 造験性の観点から分子量は重量平均で1000~ 30万であるのが好ましい。

親水性モノマーは水酸基 カルボキシル基およびその金属塩 アミド基 イミド基 スルホン酸

基 アンモニウム塩基 リン酸基等の親水性基を 含有するモノマーであり、 例えばアクリル酸-2 .-ヒドロキシエチル メタクリル酸 - 2 -ヒドロ キシエチル、アクリル酸ー2-ヒドロキシブロビ ル、メタクリル酸 -・2 - ヒドロキシプロピル、ア クリル酸、メタクリル酸、アクリル酸金属塩、メ タクリル酸金属塩、アクリルアミド、メタクリル アミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、 ジメチルアミノブロピルメタクリルアミド、 N-アクリロイルモルフォリン、 N-メチロールアク リルアミド、 N-メチロールメタクリルアミド、 t-プチルメタクリルアミド、 N-メトキシメチ ルアクリルアミド、 t-エトキシメチルアクリル アミド、 N-n-プトキシアクリルアミド、 N・ N-ジメチルアクリルアミド、 N・N-ジメチル アミドプロピルアクリルアミド、 N・N-ジメチ ルアミノプロビルメタクリルアミド. ポリエチレ ングリコールモノメタクリレート. グリセロール モノメタクリレート、 2-アクリルアミドー2-メチルプロパンスルホン酸 メタアクリルアミド

. ... •

プロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メ タクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウ ムクロライド、モノ (2-メタクロイロキシエチ ル) アシッドホスフェート等が挙げられる。

2. 2-ビス(4-(アクリロキシポリエトキシ)
フェニル)プロバン、2. 2-ビス(4-(メタ

クリロキシポリエトキシ) フェニル) ブロパン等 の2官能モノマー、トリメチロールプロパントリ メタクリレート等の3官能モノマー、その他テト ラメチロールメタンテトラアクリレート、ジベン タエリスリトールヘキサアクリレート等の多官能 モノマー等が挙げられる。

親水性の架橋性モノマーは水酸基 カルボキシル基およびその金属塩 アミド基 イミド基 スルホン酸基およびその金属塩 アンモニウム塩基リン酸基等の親水性基とアクリロイル基 メタクロイル 基 アリル基 エポキシ基等電子線照射によって容易にラジカルとなる2つ以上の架橋性官能基を有するモノマーである。

このような親水性の架橋性モノマーとしては例えば、 グリセロールジ (メタ) アクリレート、 ポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル・(メタ) アクリレート、 ポリプロピレングリコール・ジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、 ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、 グリセリンジグリ

シジルエーテルジ (メタ) アクリレート、ピスフ ェノール A ジグリシジルエーテルジ (メタ) アク リレート、トリメチロールプロパントリグリシジ ルエーテルジ (メタ) アクリレート等のジオール ・ジグリンジルエーテルとアクリル酸との 1: 2 付加物 ベンタエリスリトールモノ(メタ)アク リレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アク リレート、 ジベンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、 ジベンタエリスリトールモノ(メ タ) アクリレート、 ジベンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、 ジベンタエリスリトールト リ (メタ) アクリレート、ジベンタエリスリトー ルテトラ (メタ) アクリレート、 ジベンタエリス リトールペンタ (メタ) アクリレート等のペンタ エリスリトール誘導体 メチレンピス(メタ)ア クリルアミド、アクリルアミド・グリオキサール 付加体 アクリルアミド・メチロールエチレン尿 素縮合物 1. 3. 5 - トリアクリロイルヘキサ ヒドロS-トリアジン、 N、N-ジアリルアクリ ルアミド、アクリルアミド・メチロールメラミン

特開平4-13128 (5)

縮合物。 アクリルアミド・メチロールトリアソン 縮合物。 アクリルアミド・メチロールヒダントイン 組合物。 アクリルアミド・メチロール 尿系. N. N - ジアリルアクリルアミド等のアクリルアミド 誘導体等がある。

本発明の防暴層はまた界面活性剤を含有することができる。 界面活性剤は親水性腺から除々に設面に設置することにより防暴性を付与する作用を有する。 防暴層を構成する上記成分からなる組成物との相容性が良ければ陰イオン性、 非イオン性及び陽イオン性のいずれの界面活性剤も使用することができる。

陰イオン性界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルリン酸セステル塩、ナフタレンスルホン酸ーホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等があり、非イオン性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシ

量部とするのが好ましく、 $5\sim200$ 重量部とするのがより好ましい。

またポリマーが官能基を有する場合、架橋性モノマーの含有量は1~200 収量部とするのが好ましく、5~100 重量部とするのがより好ましい。

親水性の架橋性モノマーはポリマー100 取量 部当り、1~200 取量部である。ポリマーが1 00 重量部未満であると十分な親水性及び架橋性 が付与されず、逆に200重量部を超えると膜の 耐水性が低下するとともに架橋密度が高くなりす ぎる。好ましい親水性の架橋性モノマーの含有量 は1~100重量部である。

界面活性剤を添加する場合、 ポリマー 1 0 0 重量部当り100 重量部以下である。 100 重量部を超えると界面活性剤の設出が大きくなりすぎるので好ましい含有量は1~50 重量部である。

防 層を形成する 合、上配成分の適当な組合せからなる組成物には溶剤を適宜含有させることができる。溶剤は単に組成物の流動性を調節する

本発明の防器層を形成する場合、ポリマー100重量部当り、 親水性モノマーは5~200重量部添加する。5重量部未満であると十分な親水性が付与されず、逆に200重量部を超えると膜の耐水性が低下する。好ましい親水性モノマーの含有量は20~150重量部である。

架橋性モノマーはポリマー100 配量部当り1~300 重量部である。 1 重量部末満であると未反応の親水性モノマーの架橋化が不十分であり、逆に300重量部を超えると膜全体の架橋密度が高くなりすぎる。 特にポリマーが官能基を有しない場合、架橋性モノマーの含行量は5~300重

だけでなく、 整膜の表面に観水性モノマーを浮き 上がらせる作用も有するので、 本発明の防暴層を 形成するのに好ましい。 使用し得る溶剤としては、 メタノール、 エタノール、 イソブロパノール、 メ チルセルソルブ、 エチルセルソルブ等のアル・コーテル類、 テトラヒドロフラン等のエーテル類、 チルエチルイソブチクトン類、 酢酸エチル、 酢酸ブチル等の エステル類、トルエン、 キシレン等の芳香族 炭化 水素類等、 又はこれらの混合溶剤等である。

溶剤の添加量は膜の形成方法により異るが、整布により強膜を形成する場合には、組成物中の固形分が 5 ~ 5 0 重量%、好ましくは 5 ~ 3 0 重量%となるようにする。一般的には溶剤添加量はポリマー1 0 0 重量部当り 6 0 0 0 重量部以下とする。

上記成分の組成物を用い、以下の方法により防 盤膜を形成することができる。

まず適当な粘度に調整した組成物を、グラビアリバース法 三本リバース法 グラビアダイレク

ト法 四本リバース法等のロールコート方式により、支持フィルムの表面上に盗前する。 支持フィルムの上に形成した組成物の協設は溶剤を蒸発除去するため、ドライヤー等で加熱しながら乾燥する。 加熱温度が高すぎるとモノマー類も蒸発してしまうので、最高140℃程度とする。

以上のようにして形成した防量強敗においては モノマーが表面に浮き上がったモノマー・リッチ 相とポリマー・リッチ層とからなる傾向があるが、 このような配向を示すことにより親水性基が表面 に相対的に多く存在し、耐水性、機械的強度が大 きなポリマー骨格部分に支持された防器強膜が得 られる。

次にこの防暴強膜に電子線の照射を行う。 照射 方法としてはエレクトロンカーテン法 ビーとが キャンニング法等の任意の方法を用いることがが きる。 電子線の照射によりポリマーは官能基の有 無にかかわらず架橋可能となり、 モノマーが ラ フト重合またはブロック重合によってポリマーに 架橋する。 照射する電子線のエネルギーは150

が電子線によるクロミック物質への悪影響を防止 する点から好ましい。

本発明のクロミックフィルムは、サーモクロミック物質として食品の冷凍保存の温度の近辺に変色域を有するものを利用し、冷凍食品の包装材料に使用すると冷凍食品の保存状態あるいは鮮度を表示することが可能となる。

[作用]

支持フィルムの一方の面にフォトクロミック層 とサーモクロミック層を形成し、 他方には防量層 を形成したので、 湿潤な環境にあってもフォトクロミック層およびサーモクロミック層が十分な機 能を発揮することができる。

[实施例]

以下に図面を示して本発明を更に説明する。 第1図は本発明のクロミックフィルムである。 クロミックフィルム1は 支持フィルム2の一方の面にフォトクロミック層3とサーモクロミック層4を積層しており、これらのクロミック層を積層した面とは反対側には防 層5を有している。 ~ 2 0 0 K e V程度であるが、照射量は組成物の 組成および所望する架橋密度等によって異なる。 ポリマーに官能基があるほどまた架橋性モノマー が多いほど照射量は少なくてすみ、また架橋密度 を高くするためには照射量を多くする必要がある。 特に界面活性剤を含有する場合、架橋密度が高す ぎると界面活性剤の設出が不十分となって防量作 用が低下するので、照射量を制御することが重要 となる。

なお、防傷層の形成はサーモクロミック物質や フォトクロミック物質の層を形成する前に行うの

フォトクロミック層とサーモクロミック層のいずれを支持フィルム側とするかは任意であるが、 得られたクロミックフィルムを運搬・展示の用途 に利用する場合には、サーモクロミック層を支持 フィルム側とするのが好ましい。

実 施 例

支持フィルムとしてポリエステルフィルム(東レ 開製 ルミラーTー60、 厚み 3 8 μ m)を用い、その片面に組成物 (アクリルポリマー100 重量部 2 ーヒドロキシエチルメタクリレート 1 0 重量部 ジエチレングリコールジメタクリレート 1 0 重量部 エマルゲン 1 0 6 (花王 解) 5 重量部 メチルセルソルブ 5 0 0 重量部 メチルセルソルブ 5 0 0 重量部 シロールコーターにより塗布し、ドライヤーで虹線レースのでである。 ストロンカーテン型 Ε B 装置(Ε S I 社 製)に でエ より 1 7 5 K e Vの電子 を 5 M r a d 照射し硬化さ

ポリエステルフィルムの裏面にポリビニルブチ ラール 3 0 重量部 エタノール 4 0 度量部 トル

特開平4-13128(ア)

エン40重量部 スピロピラン3重量部より成るフォトクロミック樹脂をパーコートし、100℃にて5分間乾燥固化させて、フォトクロミック層を形成した。

フォトクロミック層上には、サーモクロミック 特性を有するコレステリック液晶のクロロホルム 溶液10g、ゼラチン8%水溶液15m1、アラビアゴム8%水溶液15m1を40℃で乳化させ、 酢酸を加えてpH4に調整の後、蒸留水100m1 と30%ホルマリン1m1を加えて、5℃に冷却す ることによって得られた液晶マイクロカブセルを ポリビニルアルコールと水性アルキッド樹脂およ びアクリルアミドのバインダー中に分散させた液 晶インキを塗布した。

得られたフィルムを食品の包装用のフィルムの一部に使用したところ混潤時においても保存温度を明瞭に示した。また、フォトクロミック層は湿潤時においてもクリアーな消色および発色を示した。

[発明の効果]

サーモクロミック層・・・ 4 防量層・・・・・・ 5

特許出願人 大日本印刷株式会社

代理人 弁理士 米 澤 明 (**外**7名) 本発明で得られたクロミックフィルムは湿潤時に光発色 塩度発色および消色がクリアーで、光着色 消色速度が速く、防 性の良好な膜である。塩度表示が必要な被覆装飾材料、オブチカル関連製品として車の窓ガラス、 遠築物の窓ガラス等に接着することができ、その効果は絶大である。

また、 紫外線を吸収するフォトクロミック物質層と冷凍食品の保存温度付近において変色する示 は物質層を有するフィルムを冷凍食品の包装用に用いた場合には、 外部からの内容物の判断が可能でありながら、 フォトクロミック層が紫外線を吸収するので、 紫外線によって食品が劣化することが可能となる。 使食品の保存状態を確認することが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のクロミックフィルムの断面 図を示す。

クロミックフィルム・・・1 支持フィルム・・・・・2 フォトクロミック層・・・3

第1四

